

日 本 国 特 許 庁
JAPAN PATENT OFFICE

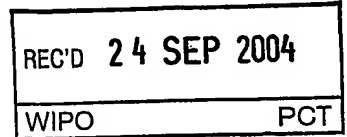
別紙添付の書類に記載されている事項は下記の出願書類に記載されている事項と同一であることを証明する。

This is to certify that the annexed is a true copy of the following application as filed with this Office.

出 願 年 月 日 2 0 0 3 年 8 月 1 1 日
Date of Application:

出 願 番 号 特 願 2 0 0 3 - 2 9 1 1 2 9
Application Number:
[ST. 10/C] : [J P 2 0 0 3 - 2 9 1 1 2 9]

出 願 人 宇 部 興 産 株 式 有 限 公 司
Applicant(s):

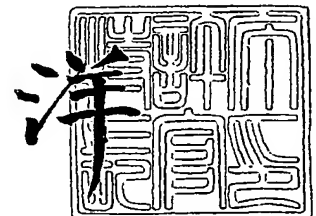


PRIORITY DOCUMENT
SUBMITTED OR TRANSMITTED IN
COMPLIANCE WITH
RULE 17.1(a) OR (b)

2 0 0 4 年 8 月 2 7 日

特許庁長官
Commissioner,
Japan Patent Office

小 川



【書類名】 特許願
【整理番号】 YT03801KW1
【あて先】 特許庁長官 殿
【国際特許分類】 H01M 10/40
【発明者】
 【住所又は居所】 山口県宇部市大字小串 1 9 7 8 番地の 1 0 宇部興産株式会社
 宇部ケミカル工場内
 【氏名】 安部 浩司
【発明者】
 【住所又は居所】 山口県宇部市大字小串 1 9 7 8 番地の 1 0 宇部興産株式会社
 宇部ケミカル工場内
 【氏名】 三好 和弘
【発明者】
 【住所又は居所】 山口県宇部市大字小串 1 9 7 8 番地の 1 0 宇部興産株式会社
 宇部ケミカル工場内
 【氏名】 桑田 孝明
【発明者】
 【住所又は居所】 山口県宇部市大字小串 1 9 7 8 番地の 1 0 宇部興産株式会社
 宇部ケミカル工場内
 【氏名】 松森 保男
【特許出願人】
 【識別番号】 000000206
 【氏名又は名称】 宇部興産株式会社
 【代表者】 常見 和正
【手数料の表示】
 【予納台帳番号】 012254
 【納付金額】 21,000円
【提出物件の目録】
 【物件名】 特許請求の範囲 1
 【物件名】 明細書 1
 【物件名】 要約書 1

【書類名】特許請求の範囲

【請求項 1】

正極、負極および非水溶媒に電解質塩が溶解されている非水電解液からなるリチウム二次電池において、正極がリチウム複合酸化物を含む材料であり、負極がグラファイトを含む材料であり、該非水電解液中にシュウ酸ジアルキルを含有し、且つビニレンカーボネートおよび／または 1, 3-プロパンスルトンを有することを特徴とするリチウム二次電池。

【請求項 2】

前記シュウ酸ジアルキルのアルキル基は炭素原子数 1 ～ 12 である請求項 1 記載のリチウム二次電池。

【請求項 3】

前記グラファイトは、格子面 (002) の面間隔 (d_{002}) が 0.340 nm 以下である請求項 1 記載のリチウム二次電池。

【請求項 4】

請求項 1 記載のリチウム二次電池用の非水電解液であって、該非水電解液中にシュウ酸ジアルキルを含有し、且つビニレンカーボネートおよび／または 1, 3-プロパンスルトンを含有することを特徴とする非水電解液。

【書類名】明細書

【発明の名称】リチウム二次電池およびその非水電解液

【技術分野】

【0001】

本発明は、電池のサイクル特性や電気容量、保存特性などの電池特性にも優れたリチウム二次電池を提供することができる非水電解液、およびそれを用いたリチウム二次電池に関する。

【背景技術】

【0002】

近年、リチウム二次電池は小型電子機器などの駆動用電源として広く使用されている。リチウム二次電池は、主に正極、非水電解液および負極から構成されており、特に、 LiCoO_2 などのリチウム複合酸化物を正極とし、炭素材料又はリチウム金属を負極としたリチウム二次電池が好適に使用されている。そして、そのリチウム二次電池用の非水電解液としては、エチレンカーボネート（EC）、プロピレンカーボネート（PC）などのカーボネート類が好適に使用されている。

【発明の開示】

【発明が解決しようとする課題】

【0003】

しかしながら、電池のサイクル特性および電気容量などの電池特性について、さらに優れた特性を有する二次電池が求められている。

正極として、例えば LiCoO_2 、 LiMn_2O_4 、 LiNiO_2 などを用いたリチウム二次電池は、非水電解液中の溶媒が充電時に局部的に一部酸化分解することにより、該分解物が電池の望ましい電気化学的反応を阻害するために電池性能の低下を生じる。これは正極材料と非水電解液との界面における溶媒の電気化学的酸化に起因するものと思われる。

また、負極として例えば天然黒鉛や人造黒鉛などの高結晶化した炭素材料を用いたリチウム二次電池は、非水電解液中の溶媒が充電時に負極表面で還元分解し、非水電解液溶媒として一般に広く使用されているECにおいても充放電を繰り返す間に一部還元分解が起こり、電池性能の低下が起こる。

【0004】

このリチウム二次電池の電池特性を向上させるために、特許文献1では、アジピン酸ジプロピルなどの脂肪族飽和ジカルボン酸エステルが使用され、その溶媒中の含有量は5vol%以上が好ましいと記載され、実施例1にはアジピン酸ジメチルを10vol%添加した電池が記載されている。しかし、サイクル特性は15サイクルで65%程度であり、特に、このような電解液系の特徴は、サイクル特性の向上であるものの、必ずしも十分な結果ではない。

また、特許文献2には、一次電池において、ケトン類、アルコール類、アルデヒド類、エステル類、有機酸、有機ケイ素化合物等の種々の有機化合物を1～20体積%含有させて保存特性を向上させることが開示されており、前記有機化合物としてシュウ酸ジメチルやシュウ酸ジエチルのようなシュウ酸ジアルキルを添加して、自己放電率などの一次電池の保存特性を向上させる試みが提案されている。しかし、リチウム二次電池における検討はなされておらず、電極材料構成や用いられる非水電解液も異なるものである。

さらに、特許文献3には、エステル基としてはメチル基からプロピル基のシュウ酸ジアルキルを少なくとも1容量%、より好ましくは20～80容量%使用することが開示されている。しかし、高電圧且つ重負荷放電条件下でのサイクル特性が向上しているものの、10サイクル目の放電容量に対する100サイクル目の放電容量の維持率は、82～92%であり、さらに長期にわたるサイクル特性の向上が求められている。

【0005】

【特許文献1】特開平8-96849号公報

【特許文献2】特開平8-321311号公報

【特許文献3】特開平9-199172号公報

【課題を解決するための手段】

【0006】

本発明は、前記のようなりチウム二次電池用非水電解液に関する課題を解決し、電池の長期にわたるサイクル特性に優れ、さらに電気容量や充電状態での保存特性などの電池特性にも優れたりチウム二次電池、およびそのりチウム二次電池に使用できる非水電解液を提供することを目的とする。

【0007】

本発明は、正極、負極および非水溶媒に電解質塩が溶解されている非水電解液からなるりチウム二次電池において、正極がりチウム複合酸化物を含む材料であり、負極がグラファイトを含む材料であり、非水電解液中にシュウ酸ジアルキルを含有し、且つビニレンカーボネートおよび／または1, 3-プロパンスルトンを含有することを特徴とするりチウム二次電池に関する。

【0008】

また、本発明は、前記記載のりチウム二次電池用の非水電解液であって、該非水電解液中にシュウ酸ジアルキルを含有し、且つビニレンカーボネートおよび／または1, 3-プロパンスルトンを含有することを特徴とする非水電解液に関する。

【発明の効果】

【0009】

本発明によれば、電池のサイクル特性、電気容量、保存特性などの電池特性に優れたりチウム二次電池を提供することができる。

【発明を実施するための最良の形態】

【0010】

本発明において、非水電解液中に添加剤として、ビニレンカーボネートおよび／または1, 3-プロパンスルトンをシュウ酸ジアルキルと併用して含有させることにより、りチウム二次電池において、特にサイクル特性が向上する。

【0011】

本発明において、非水電解液中にビニレンカーボネートおよび／または1, 3-プロパンスルトンと共に併用して含有されるシュウ酸ジアルキルの含有量は、過度に多いと電池性能が低下することがあり、また、過度に少ないと期待した十分な電池性能が得られない。したがって、その含有量は非水電解液の重量に対して0.01～10重量%、好ましくは0.1～4重量%、特に好ましくは0.5～3重量%の範囲がサイクル特性が向上するのでよい。

【0012】

本発明において、非水電解液中に含有されるシュウ酸ジアルキルとしては、メチル基、エチル基、プロピル基、イソプロピル基、ブチル基、ヘキシル基、オクチル基、デシル基、ドデシル基などが挙げられる。具体的には、シュウ酸ジメチル、シュウ酸ジエチル、シュウ酸ジプロピル、シュウ酸ジイソプロピル、シュウ酸ジブチル、シュウ酸ジヘキシル、シュウ酸ジオクチル、シュウ酸ジデシル、シュウ酸ジドデシルが挙げられる。中でも、シュウ酸ジメチルは、りチウム二次電池用の非水溶媒としてプロピレンカーボネートが使用された際の課題であるPCの分解を抑制する特異的な効果があるので好ましい。また、シュウ酸ジヘキシル、シュウ酸ジオクチル、シュウ酸ジデシル、シュウ酸ジドデシルなどアルキル基の炭素原子数が6～12のシュウ酸ジアルキルは、セパレータの濡れ性を向上させる効果を有する。

【0013】

本発明において、非水電解液中にシュウ酸ジアルキルと共に併用して含有されるビニレンカーボネートの含有量は、過度に多いと電池性能が低下することがあり、また、過度に少ないと期待した十分な電池性能が得られない。したがって、その含有量は非水電解液の重量に対して0.01～20重量%、好ましくは0.05～10重量%、特に好ましくは0.1～5重量%の範囲がサイクル特性が向上するのでよい。

【0014】

本発明において、非水電解液中に含有される 1, 3-プロパンスルトンの含有量は、過度に多いと電池性能が低下することがあり、また、過度に少ないと期待した十分な電池性能が得られない。したがって、その含有量は非水電解液の重量に対して 0.01~20 重量%、好ましくは 0.05~10 重量%、特に好ましくは 0.1~4 重量%の範囲がサイクル特性が向上するのでよい。

【0015】

本発明で使用する非水溶媒としては、例えば、エチレンカーボネート (EC)、プロピレンカーボネート (PC)、ブチレンカーボネート (BC)、ビニレンカーボネート (VC)、ジメチルビニレンカーボネート (DMVC)、ビニルエチレンカーボネート (VEC) などの環状カーボネート類や、 γ -ブチロラクトン (GBL)、 γ -バレロラクトン、 α -アングリカラクトンなどのラクトン類、ジメチルカーボネート (DMC)、メチルエチルカーボネート (MEC)、ジエチルカーボネート (DEC)、メチルプロパルギルカーボネート (MPC)、エチルプロパルギルカーボネート (EPC)、ジプロパルギルカーボネート (DPC) などの鎖状カーボネート類、テトラヒドロフラン、2-メチルテトラヒドロフラン、1, 4-ジオキサン、1, 2-ジオキシエタン、1, 2-ジブトキシエタンなどのエーテル類、アセトニトリルなどのニトリル類、プロピオン酸メチル、ピバリン酸メチル、ピバリン酸ブチル、ピバリン酸オクチルなどのエステル類、ジメチルホルムアミドなどのアミド類、メタンスルホン酸プロパルギル、グリコールサルファイト、ジプロパルギルサルファイト、メチルプロパルギルサルファイト、ジビニルスルホンなどの S=O 含有化合物などが挙げられる。

【0016】

これらの非水溶媒の組み合わせは、例えば、環状カーボネート類と鎖状カーボネート類との組み合わせ、環状カーボネート類と鎖状カーボネート類とラクトン類との組み合わせ、環状カーボネート類と鎖状カーボネート類とエーテル類の組み合わせ、環状カーボネート類と鎖状カーボネート類とエステル類との組み合わせなど種々の組み合わせが挙げられるが、環状カーボネート類と鎖状カーボネート類との組み合わせが好ましい。これらの溶媒系の中でも、PCとDMC、ECとMECとの組み合わせを含む非水溶媒の場合、高いサイクルが発現するのでリチウム二次電池用非水電解液として特に好ましい。また、ECとGBLとの組み合わせを含む非水溶媒の場合、高いサイクルが発現するとともにセパレータに対する濡れ性が向上するのでリチウム二次電池用非水電解液として特に好ましい。

【0017】

これらの非水溶媒のうち、ビニレンカーボネート (VC)、ジメチルビニレンカーボネート (DMVC)、ビニルエチレンカーボネート (VEC)、 α -アングリカラクトン、ジビニルスルホンなどの二重結合含有化合物を 1 種以上使用することが好ましい。また、メチルプロパルギルカーボネート (MPC)、エチルプロパルギルカーボネート (EPC)、ジプロパルギルカーボネート (DPC)、シュウ酸ジプロパルギル、メタンスルホン酸プロパルギル、ジプロパルギルサルファイト、メチルプロパルギルサルファイトなどの三重結合含有化合物を 1 種以上、前記二重結合含有化合物と併用して使用することが更に好ましい。特に、高容量電池において電池の電極合剤密度を大きくすると、サイクル特性の低下がみられるが、本発明のシュウ酸ジアルキル化合物とともに前記二重結合含有化合物及び/又は前記三重結合含有化合物を併用して使用するとサイクル特性が向上するので好ましい。

【0018】

併用される前記二重結合含有化合物や前記三重結合含有化合物の含有量は非水電解液全体の容積に対して 0.01~20 容量%、好ましくは 0.05~10 容量%、特に好ましくは 0.1~5 容量%の範囲がサイクル特性が向上するのでよい。

【0019】

本発明で使用する電解質塩としては、例えば、 LiPF_6 、 LiBF_4 、 LiClO_4 などが挙げられる。また、 $\text{LiN}(\text{SO}_2\text{CF}_3)_2$ 、 $\text{LiN}(\text{SO}_2\text{C}_2\text{F}_5)_2$ 、

$\text{LiC}(\text{SO}_2\text{CF}_3)_3$ 、 $\text{LiPF}_4(\text{CF}_3)_2$ 、 $\text{LiPF}_3(\text{C}_2\text{F}_5)_3$ 、 $\text{LiPF}_3(\text{CF}_3)_3$ 、 $\text{LiPF}_3(\text{iso-C}_3\text{F}_7)_3$ 、 $\text{LiPF}_5(\text{iso-C}_3\text{F}_7)$ などの鎖状のアルキル基を含有するリチウム塩や、 $(\text{CF}_2)_2(\text{SO}_2)_2\text{NLi}$ 、 $(\text{CF}_2)_3(\text{SO}_2)_2\text{NLi}$ などの環状のアルキレン鎖を含有するリチウム塩が挙げられる。これらの電解質塩は、1種類で使用してもよく、2種類以上組み合わせて使用してもよい。これら電解質塩は、前記の非水溶媒に通常0.1～3M、好ましくは0.5～2.5M、さらに好ましくは0.7～2.0Mの濃度で溶解されて使用される。

【0020】

本発明の電解液は、例えば、前記の非水溶媒を混合し、これに前記の電解質塩を溶解し、前記シュウ酸ジメチルを溶解し、ビニレンカーボネート及び／または1,3-プロパンスルトンを溶解することにより得られる。

【0021】

また、本発明の非水電解液に、例えば、空気や二酸化炭素を含ませることにより、電解液の分解によるガス発生抑制や、サイクル特性や保存特性などの電池性能を向上させることができる。

【0022】

本発明において、非水電解液中に二酸化炭素または空気を含有（溶解）させる方法としては、（1）あらかじめ非水電解液を電池内に注液する前に空気または二酸化炭素含有ガスと接触させて含有させる方法、（2）注液後、電池封口前または後に空気または二酸化炭素含有ガスを電池内に含有させる方法のいずれでもよく、またこれらを組み合わせて使用することもできる。空気や二酸化炭素含有ガスは、極力水分を含まないものが好ましく、露点 -40°C 以下であることが好ましく、露点 -50°C 以下であることが特に好ましい。

【0023】

本発明の非水電解液は、二次電池、特にリチウム二次電池の構成部材として使用される。二次電池を構成する非水電解液以外の構成部材については特に限定されず、従来使用されている種々の構成部材を使用できる。

【0024】

例えば、正極活物質としてはコバルトまたはニッケルを含有するリチウムとの複合金属酸化物が使用される。これらの正極活物質は、1種類だけを選択して使用しても良いし、2種類以上を組み合わせて用いても良い。このような複合金属酸化物としては、例えば、 LiCoO_2 、 LiNiO_2 、 $\text{LiCo}_{1-x}\text{Ni}_x\text{O}_2$ ($0.01 < x < 1$)などが挙げられる。また、 LiCoO_2 と LiMn_2O_4 、 LiCoO_2 と LiNiO_2 、 LiMn_2O_4 と LiNiO_2 のように適当に混ぜ合わせて使用しても良い。

【0025】

正極は、前記の正極活物質をアセチレンブラック、カーボンブラックなどの導電剤およびポリテトラフルオロエチレン（PTFE）、ポリフッ化ビニリデン（PVDF）、スチレンとブタジエンの共重合体（SBR）、アクリロニトリルとブタジエンの共重合体（NBR）、カルボキシメチルセルロース（CMC）などの結着剤と混練して正極合剤とした後、この正極材料を集電体としてのアルミニウム箔やステンレス製のラス板に圧延して、 50°C ～ 250°C 程度の温度で2時間程度真空下で加熱処理することにより作製される。

【0026】

負極（負極活物質）としては、リチウムを吸蔵・放出可能な炭素材料〔熱分解炭素類、コークス類、グラファイト類（人造黒鉛、天然黒鉛など）、有機高分子化合物燃焼体、炭素繊維〕が使用される。特に、格子面（002）の面間隔（ d_{002} ）が 0.340nm 以下であることが好ましく、 $0.335\sim 0.340\text{nm}$ である黒鉛型結晶構造を有する炭素材料を使用することがより好ましい。これらの負極活物質は、1種類だけを選択して使用しても良いし、2種類以上を組み合わせて用いても良い。なお、炭素材料のような粉末材料はエチレンプロピレンジエンターポリマー（EPDM）、ポリテトラフルオロエチレン（PTFE）、ポリフッ化ビニリデン（PVDF）、スチレンとブタジエンの共重合

体 (SBR)、アクリロニトリルとブタジエンの共重合体 (NBR)、カルボキシメチルセルロース (CMC) などの結着剤と混練して負極合剤として使用される。負極の製造方法は、特に限定されず、上記の正極の製造方法と同様な方法により製造することができる。

【0027】

本発明の添加剤の効果は、電池の電極合剤密度が高いほど大きい。特に、アルミニウム箔上に形成される正極合剤層の密度は $3.2 \sim 4.0 \text{ g/cm}^3$ が好ましく、更に好ましくは $3.3 \sim 3.9 \text{ g/cm}^3$ 、最も好ましくは $3.4 \sim 3.8 \text{ g/cm}^3$ 。正極合剤密度が 4.0 g/cm^3 を超えて大きくなると、実質上、作製が困難となる。一方、銅箔上に形成される負極合剤層の密度は $1.3 \sim 2.0 \text{ g/cm}^3$ 、更に好ましくは $1.4 \sim 1.9 \text{ g/cm}^3$ 、最も好ましくは $1.5 \sim 1.8 \text{ g/cm}^3$ の間である。負極合剤層の密度が 2.0 g/cm^3 を超えて大きくなると、実質上、作製が困難となる。

【0028】

また、本発明における好適な前記正極の電極層の厚さ (集電体片面当たり) は、 $30 \sim 120 \mu\text{m}$ 、好ましくは $50 \sim 100 \mu\text{m}$ であり、前記負極の電極層の厚さ (集電体片面当たり) は、 $1 \sim 100 \mu\text{m}$ 、好ましくは $3 \sim 70 \mu\text{m}$ である。電極材料層の厚みが好適な前記範囲より薄いと、電極材料層での活物質質量が低下するために電池容量が小さくなる。一方、その厚さが前記範囲より厚いと、サイクル特性やレート特性が低下するので好ましくない。

【0029】

リチウム二次電池の構造は特に限定されるものではなく、正極、負極および単層又は複層のセパレータを有するコイン型電池、さらに、正極、負極およびロール状のセパレータを有する円筒型電池や角型電池などが一例として挙げられる。なお、セパレータとしては公知のポリオレフィンの微多孔膜、織布、不織布などが使用される。

【0030】

本発明におけるリチウム二次電池は、充電終止電圧が 4.2 V より大きい場合にも長期間にわたり、優れたサイクル特性を有しており、特に充電終止電圧が 4.3 V のような場合にも優れたサイクル特性を有している。放電終止電圧は、 2.5 V 以上とすることができ、さらに 2.8 V 以上とすることができ、電流値については特に限定されるものではないが、通常 $0.1 \sim 3 \text{ C}$ の定電流放電で使用される。また、本発明におけるリチウム二次電池は、 $-40 \sim 100^\circ\text{C}$ と広い範囲で充放電することができるが、好ましくは $0 \sim 80^\circ\text{C}$ である。

【0031】

本発明におけるリチウム二次電池の内圧上昇の対策として、封口板に安全弁を用いることができる。その他、電池缶やガasketなどの部材に切り込みを入れる方法も利用することができる。この他、従来から知られている種々の安全素子 (過電流防止素子として、ヒューズ、バイメタル、PTC素子の少なくとも1種以上) を備えつけても良い。

【0032】

本発明におけるリチウム二次電池は必要に応じて複数本を直列および/または並列に組み電池パックに収納される。電池パックには、PTC素子、温度ヒューズ、ヒューズおよび/または電流遮断素子などの安全素子のほか、安全回路 (各電池および/または組電池全体の電圧、温度、電流などをモニターし、電流を遮断する機能を有する回路) を設けても良い。

【実施例】

【0033】

次に、実施例および比較例を挙げて、本発明を具体的に説明する。

実施例 1

〔非水電解液の調製〕

PC:DMC (容量比) = 1:2 の非水溶媒を調製し、これに電解質塩として LiPF_6 を 1 M の濃度になるように溶解して非水電解液を調製した後、さらに非水電解液に対し

てシュウ酸ジメチルを0.5重量%、ビニレンカーボネートを2重量%となるように加えた。

【0034】

〔リチウム二次電池の作製および電池特性の測定〕

LiCoO₂（正極活物質）を90重量%、アセチレンブラック（導電剤）を5重量%、ポリフッ化ビニリデン（結着剤）を5重量%の割合で混合し、これに1-メチル-2-ピロリドン溶剤を加えて混合したものをアルミニウム箔上に塗布し、乾燥、加圧成型、加熱処理して正極を調製した。人造黒鉛（負極活物質）を95重量%、ポリフッ化ビニリデン（結着剤）を5重量%の割合で混合し、これに1-メチル-2-ピロリドン溶剤を加え、混合したものを銅箔上に塗布し、乾燥、加圧成型、加熱処理して負極を調製した。そして、ポリプロピレン微多孔性フィルムのセパレータを用い、上記の非水電解液を注入後、電池封口前に露点-60℃の空気を電池内に含有させて、18650サイズの円筒電池（直径18mm、高さ65mm）を作製した。電池には、圧力開放口および内部電流遮断装置（PTC素子）を設けた。この時、正極の電極密度は3.6g/cm³であり、負極の電極密度は1.7g/cm³であった。正極の電極層の厚さ（集電体片面当たり）は60μmであり、負極の電極層の厚さ（集電体片面当たり）は60μmであった。

この18650電池を用いて、常温（20℃）下、2.2A（1C）の定電流で4.2Vまで充電した後、終止電圧4.2Vとして定電圧下に合計3時間充電した。次に2.2A（1C）の定電流下、終止電圧2.8Vまで放電し、この充放電を繰り返した。初期充放電容量は、シュウ酸ジメチルを添加しない1M LiPF₆-EC/DEC（容量比3/7）を非水電解液として用いた場合（比較例2）とほぼ同等であり、200サイクル後の電池特性を測定したところ、初期放電容量を100%としたときの放電容量維持率は84.2%であった。18650電池の作製条件および電池特性を表1に示す。

【0035】

実施例2

添加剤として、非水電解液に対してシュウ酸ジメチルを1重量%、ビニレンカーボネートを2重量%使用したほかは実施例1と同様に非水電解液を調製して18650電池を作製し、200サイクル後の電池特性を測定したところ、放電容量維持率は85.7%であった。18650電池の作製条件および電池特性を表1に示す。

【0036】

実施例3

添加剤として、非水電解液に対してシュウ酸ジメチルを2重量%、ビニレンカーボネートを2重量%使用したほかは実施例1と同様に非水電解液を調製して18650電池を作製し、200サイクル後の電池特性を測定したところ、放電容量維持率は86.1%であった。18650電池の作製条件および電池特性を表1に示す。

【0037】

実施例4

添加剤として、非水電解液に対してシュウ酸ジメチルを4重量%、ビニレンカーボネートを2重量%使用したほかは実施例1と同様に非水電解液を調製して18650電池を作製し、200サイクル後の電池特性を測定したところ、放電容量維持率は84.3%であった。18650電池の作製条件および電池特性を表1に示す。

【0038】

実施例5

添加剤として、非水電解液に対してシュウ酸ジメチルを2重量%、ビニレンカーボネートを0.1重量%使用したほかは実施例1と同様に非水電解液を調製して18650電池を作製し、200サイクル後の電池特性を測定したところ、放電容量維持率は83.3%であった。18650電池の作製条件および電池特性を表1に示す。

【0039】

実施例6

添加剤として、非水電解液に対してシュウ酸ジメチルを2重量%、ビニレンカーボネ

トを5重量%使用したほかは実施例1と同様に非水電解液を調製して18650電池を作製し、200サイクル後の電池特性を測定したところ、放電容量維持率は83.4%であった。18650電池の作製条件および電池特性を表1に示す。

【0040】

実施例7

添加剤として、非水電解液に対してシュウ酸ジメチルを2重量%、1,3-プロパンスルトンを0.1重量%使用したほかは実施例1と同様に非水電解液を調製して18650電池を作製し、200サイクル後の電池特性を測定したところ、放電容量維持率は82.8%であった。18650電池の作製条件および電池特性を表1に示す。

【0041】

実施例8

添加剤として、非水電解液に対してシュウ酸ジメチルを2重量%、1,3-プロパンスルトンを2重量%使用したほかは実施例1と同様に非水電解液を調製して18650電池を作製し、200サイクル後の電池特性を測定したところ、放電容量維持率は84.2%であった。18650電池の作製条件および電池特性を表1に示す。

【0042】

実施例9

添加剤として、非水電解液に対してシュウ酸ジメチルを2重量%、1,3-プロパンスルトンを4重量%使用したほかは実施例1と同様に非水電解液を調製して18650電池を作製し、200サイクル後の電池特性を測定したところ、放電容量維持率は82.7%であった。18650電池の作製条件および電池特性を表1に示す。

【0043】

実施例10

添加剤として、非水電解液に対してシュウ酸ジメチルを2重量%、ビニレンカーボネートを2重量%、1,3-プロパンスルトンを2重量%使用したほかは実施例1と同様に非水電解液を調製して18650電池を作製し、200サイクル後の電池特性を測定したところ、放電容量維持率は87.0%であった。18650電池の作製条件および電池特性を表1に示す。

【0044】

実施例11

非水溶媒として、EC/MEC（容量比3/7）を使用し、添加剤として、非水電解液に対してシュウ酸ジメチルを2重量%、ビニレンカーボネートを1重量%使用したほかは実施例1と同様に非水電解液を調製して18650電池を作製し、200サイクル後の電池特性を測定したところ、放電容量維持率は89.1%であった。18650電池の作製条件および電池特性を表1に示す。

【0045】

実施例12

非水溶媒として、EC/MEC（容量比3/7）を使用し、添加剤として、非水電解液に対してシュウ酸ジメチルを2重量%、1,3-プロパンスルトンを1重量%を使用したほかは実施例1と同様に非水電解液を調製して18650電池を作製し、200サイクル後の電池特性を測定したところ、放電容量維持率は88.5%であった。18650電池の作製条件および電池特性を表1に示す。

【0046】

実施例13

非水溶媒として、EC/DEC（容量比1/2）を使用し、添加剤として、非水電解液に対してシュウ酸ジメチルを2重量%、ビニレンカーボネートを1重量%、1,3-プロパンスルトンを1重量%使用したほかは実施例1と同様に非水電解液を調製して18650電池を作製し、200サイクル後の電池特性を測定したところ、放電容量維持率は89.0%であった。18650電池の作製条件および電池特性を表1に示す。

【0047】

実施例 14

正極活物質として、 LiCoO_2 に代えて LiMn_2O_4 を使用し、添加剤として、非水電解液に対してシュウ酸ジメチルを 2 重量%、ビニレンカーボネートを 1 重量%、1, 3-プロパンスルトンを 1 重量% 使用したほかは実施例 1 と同様に非水電解液を調製して 18650 電池を作製し、200 サイクル後の電池特性を測定したところ、放電容量維持率は 74.8% であった。18650 電池の作製条件および電池特性を表 1 に示す。

【0048】

比較例 1

PC:DMC (容量比) = 1:2 の非水溶媒を調製し、これに LiPF_6 を 1M の濃度になるように溶解した。このときシュウ酸ジメチルなどのシュウ酸ジアルキル、ビニレンカーボネート、1, 3-プロパンスルトンは全く添加しなかった。この非水電解液を使用して実施例 1 と同様に 18650 電池を作製し、電池特性を測定したが、全く充放電しなかった。

【0049】

比較例 2

EC:DEC (容量比) = 3:7 の非水溶媒を調製し、これに LiPF_6 を 1M の濃度になるように溶解した。このときシュウ酸ジメチル、ビニレンカーボネート、1, 3-プロパンスルトンは全く添加しなかった。この非水電解液を使用したほかは実施例 1 と同様に 18650 電池を作製し、電池特性を測定した。初期放電容量に対し、200 サイクル後の放電容量維持率は 81.3% であった。18650 電池の作製条件および電池特性を表 1 に示す。

【0050】

比較例 3

PC:DMC (容量比) = 1:2 の非水溶媒を調製し、これに LiPF_6 を 1M の濃度になるように溶解した。シュウ酸ジメチルを 2 重量% 添加し、ビニレンカーボネート、1, 3-プロパンスルトンは全く添加しなかった。この非水電解液を使用して実施例 1 と同様に 18650 電池を作製し、200 サイクル後の電池特性を測定したところ、放電容量維持率は 71.2% であった。18650 電池の作製条件および電池特性を表 1 に示す。

【0051】

比較例 4

PC:DMC (容量比) = 1:2 の非水溶媒を調製し、これに LiPF_6 を 1M の濃度になるように溶解した。添加剤として、ビニレンカーボネートを 2 重量% 添加したほかは、実施例 1 と同様に 18650 電池を作製し、200 サイクル後の電池特性を測定したところ、放電容量維持率は 68.9% であった。18650 電池の作製条件および電池特性を表 1 に示す。

【0052】

比較例 5

PC:DMC (容量比) = 1:2 の非水溶媒を調製し、これに LiPF_6 を 1M の濃度になるように溶解した。添加剤として、1, 3-プロパンスルトンを 2 重量% 添加したほかは実施例 1 と同様に 18650 電池を作製し、200 サイクル後の電池特性を測定したところ、放電容量維持率は 66.9% であった。18650 電池の作製条件および電池特性を表 1 に示す。

【0053】

比較例 6

PC:DMC (容量比) = 1:2 の非水溶媒を調製し、これに LiPF_6 を 1M の濃度になるように溶解した。このとき添加剤として、シュウ酸ジメチルを 5 重量% 添加し、ビニレンカーボネート、1, 3-プロパンスルトンは全く添加しなかった。この非水電解液を使用して実施例 1 と同様に 18650 電池を作製し、200 サイクル後の電池特性を測定したところ、放電容量維持率は 81.7% であった。18650 電池の作製条件および電池特性を表 1 に示す。

【0054】

【表1】

実施例	正極	化合物	添加量wt%	VC添加量wt%	PS添加量wt%	電解液組成(容量比)	初期放電容量(相対値)	200サイクル放電容量維持率(%)
1	LiCoO ₂	シュウ酸ジメチル	0.5	2	0	1M LiPF ₆ PG/DMC=1/2	1.00	84.2
2	LiCoO ₂	シュウ酸ジメチル	1	2	0	1M LiPF ₆ PG/DMC=1/2	1.01	85.7
3	LiCoO ₂	シュウ酸ジメチル	2	2	0	1M LiPF ₆ PG/DMC=1/2	1.01	86.1
4	LiCoO ₂	シュウ酸ジメチル	4	2	0	1M LiPF ₆ PG/DMC=1/2	1.01	84.3
5	LiCoO ₂	シュウ酸ジメチル	2	0.1	0	1M LiPF ₆ PG/DMC=1/2	1.00	83.3
6	LiCoO ₂	シュウ酸ジメチル	2	5	0	1M LiPF ₆ PG/DMC=1/2	1.01	83.4
7	LiCoO ₂	シュウ酸ジメチル	2	0	0.1	1M LiPF ₆ PG/DMC=1/2	1.00	82.8
8	LiCoO ₂	シュウ酸ジメチル	2	0	2	1M LiPF ₆ PG/DMC=1/2	1.01	84.2
9	LiCoO ₂	シュウ酸ジメチル	2	0	4	1M LiPF ₆ PG/DMC=1/2	1.01	82.7
10	LiCoO ₂	シュウ酸ジメチル	2	2	2	1M LiPF ₆ PG/DMC=1/2	1.02	87.0
11	LiCoO ₂	シュウ酸ジメチル	2	1	0	1M LiPF ₆ EC/MEC=3/7	1.02	89.1
12	LiCoO ₂	シュウ酸ジメチル	2	0	1	1M LiPF ₆ EC/MEC=3/7	1.01	88.5
13	LiCoO ₂	シュウ酸ジメチル	2	1	1	1M LiPF ₆ EC/DEC=1/2	1.01	89.0
14	LiMn ₂ O ₄	シュウ酸ジメチル	2	1	1	1M LiPF ₆ PG/DMC=1/2	0.87	74.8
比較例								
1	LiCoO ₂	なし	0	0	0	1M LiPF ₆ PG/DMC=1/2	-	充放電不可
2	LiCoO ₂	なし	0	0	0	1M LiPF ₆ EC/DEC=3/7	1	81.3
3	LiCoO ₂	シュウ酸ジメチル	2	0	0	1M LiPF ₆ PG/DMC=1/2	0.99	71.2
4	LiCoO ₂	なし	0	2	0	1M LiPF ₆ PG/DMC=1/2	0.99	68.9
5	LiCoO ₂	なし	0	0	2	1M LiPF ₆ PG/DMC=1/2	0.99	66.9
6	LiCoO ₂	シュウ酸ジメチル	5	0	0	1M LiPF ₆ PG/DMC=1/2	1.00	81.7

【0055】

実施例 15

非水溶媒として、EC/GBL（容量比2/8）を使用し、これにLiPF₆ およびLiBF₄ をそれぞれ0.9M、0.1Mの濃度になるように溶解して非水電解液を調製し、さらに添加剤として、非水電解液に対してシュウ酸ジメチルを5重量%、ビニレンカーボネートを2重量%使用したほかは実施例1と同様に非水電解液を調製して18650電池を作製し、200サイクル後の電池特性を測定したところ、放電容量維持率は81.3%であった。18650電池の作製条件および電池特性を表2に示す。

【0056】

実施例 16

添加剤として、非水電解液に対してシュウ酸ジブチルを4重量%、1,3-プロパンスルトンを2重量%使用したほかは実施例15と同様に非水電解液を調製して18650電池を作製し、200サイクル後の電池特性を測定したところ、放電容量維持率は81.0%であった。18650電池の作製条件および電池特性を表2に示す。

【0057】

実施例 17

添加剤として、非水電解液に対してシュウ酸ジヘキートを 3 重量%使用し、1, 3-プロパンスルトンを同様に非水電解液を調製して 18650 電池を作製し定したところ、放電容量維持率は 81.1%であった電池特性を表 2 に示す。

【0058】

実施例 18

添加剤として、非水電解液に対してシュウ酸ジオクトを 2 重量%、1, 3-プロパンスルトンを 2 重量%に非水電解液を調製して 18650 電池を作製し、定したところ、放電容量維持率は 82.7%であった。1 特性を表 2 に示す。

【0059】

実施例 19

添加剤として、非水電解液に対してシュウ酸ジドラートを 3 重量%使用し、1, 3-プロパンスルトンを同様に非水電解液を調製して 18650 電池を作製し定したところ、放電容量維持率は 80.5%であった電池特性を表 2 に示す。

【0060】

比較例 7

添加剤として、非水電解液に対してビニレンカーボジアルキルおよび 1, 3-プロパンスルトンを使用し非水電解液を調製して 18650 電池を作製し、定したところ、放電容量維持率は 65.4%であった。1 特性を表 2 に示す。

【0061】

【表 2】

実施例	正極	化合物	添加量wt%	VC 添加量 wt%	PS 添加量 wt%	電解液組成
15	LiCoO ₂	シュウ酸ジメチル	5	2	2	1M (LiPF ₆) EG/EC
16	LiCoO ₂	シュウ酸ジブチル	4	2	2	1M (LiPF ₆) EG/EC
17	LiCoO ₂	シュウ酸ジヘキシル	3	3	0	1M (LiPF ₆) EG/EC
18	LiCoO ₂	シュウ酸ジオクチル	2	2	2	1M (LiPF ₆) EG/EC
19	LiCoO ₂	シュウ酸ジドデシル	1	3	0	1M (LiPF ₆) EG/EC
比較例						
7	LiCoO ₂	なし	0	3	0	1M (LiPF ₆) EG/EC

【0062】

実施例 20, 実施例 21

〔濡れ性の評価〕 以下のような方法により、濡れ性 iPF₆ GBL/VC=97/3 (重量比) の溶加えた時の電解液に対するセパレータ (CELGA フィルム; セルガード #2500 (商標)) の含浸して 20 秒後のセパレータの含浸性を目視で確認したから、アルコール残基のアルキル基の炭素原子数が

レータへの親和性が、アルコール残基のアルキル基の炭素原子数が2のシュウ酸ジメチルや炭素原子数が4のシュウ酸ジブチルよりも高く、このため、微多孔性セパレータと接触下に置くと、速やかに、セパレータの多孔構造に浸透することが分る。このことは、リチウム二次電池の製造工程における製造時間の短縮につながる。すなわち、リチウム二次電池の製造工程において、電池容器内に、正極シート、セパレータ、そして負極シートからなる積層体を装着したのち、電解液を充填し、次いで電池容器の蓋を装着する作業が行われるが、その蓋の装着は、充填された電解液が、セパレータに微多孔構造内に存在していた空気を置き換えて、該微多孔構造内に充填したのち実施する必要がある。したがって、セパレータの微多孔構造に短時間の内に浸透する電解液の使用により、リチウム二次電池の製造時間の短縮が実現する。

【0063】

【表3】

実施例	重量 %	シュウ酸 ジメチル	シュウ酸 ジブチル	シュウ酸 ジヘキシル	シュウ酸ジオ クチル	シュウ酸 ジデシル	シュウ酸 ジドデシル
20	3	×(不透明)	△(半透明)	○(ほぼ透 明)	◎(完全透 明)	◎	◎
21	2	×	×	△	○	○	○

【0064】

なお、本発明は記載の実施例に限定されず、発明の趣旨から容易に類推可能な様々な組み合わせが可能である。特に、上記実施例の溶媒の組み合わせは限定されるものではない。更には、上記実施例は18650電池に関するものであるが、本発明は円筒形、角柱形の電池にも適用される。

【書類名】要約書

【要約】

【課題】 電池のサイクル特性、電気容量、保存特性などの電池特性に優れたリチウム二次電池を提供する。

【解決手段】 正極、負極および非水溶媒に電解質塩が溶解されている非水電解液からなるリチウム二次電池において、正極がリチウム複合酸化物を含む材料であり、負極がグラファイトを含む材料であり、非水電解液中にシュウ酸ジアルキルを含有し、且つビニレンカーボネートおよび／または 1, 3-プロパンスルトンを含有することを特徴とするリチウム二次電池に関する。また、本発明は、前記リチウム二次電池用の非水電解液であって、該非水電解液中にシュウ酸ジアルキルを含有し、且つビニレンカーボネートおよび／または 1, 3-プロパンスルトンを含有することを特徴とする非水電解液に関する。

【選択図】 なし

認定・付加情報

特許出願の番号	特願 2 0 0 3 - 2 9 1 1 2 9
受付番号	5 0 3 0 1 3 2 7 7 8 8
書類名	特許願
担当官	第五担当上席 0 0 9 4
作成日	平成 1 5 年 8 月 1 2 日

< 認定情報・付加情報 >

【提出日】 平成15年 8月11日

特願 2 0 0 3 - 2 9 1 1 2 9

出 願 人 履 歴 情 報

識別番号

[0 0 0 0 0 0 2 0 6]

1. 変更年月日

2 0 0 1 年 1 月 4 日

[変更理由]

住所変更

住 所

山口県宇部市大字小串 1 9 7 8 番地の 9 6

氏 名

宇部興産株式会社